

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0013758
A1

FN

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

② Anmeldenummer: 79105369.7

⑤1 Int. Cl.³: D 21 C 5/02

② Anmeldetag: 24.12.79

Priorität: 27.01.79 DE 2903150

**(7) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.08.80
Patentblatt 80/16

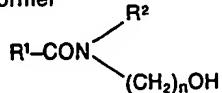
**(72) Erfinder: Hornfeck, Klaus, August-Burberg-Strasse 34,
D-4020 Mettmann (DE)**
**Erfinder: Schweizer, Dieter, Dr., Achenbachstrasse 7,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT NL SE

54) Verfahren zum DeInken von bedrucktem Altpapier.

57 Ein verbessertes Verfahren zum Delnen von bedrucktem Altpapier benutzt für die Ablösung der Farbenpigmente von der Faser im Stofflöser (Pulper) eine Chemikalienzusammensetzung aus Alkalisilikat, oxidativ wirkenden Bleichmitteln, nichtionischen Dispergiermitteln und höheren Fettsäuren (C_{8-22}) bzw. deren löslichen Salzen in Kombination mit 1–20 Gew.% bezogen auf Fettsäure, eines Fettsäurealkanolamids, bevorzugt eines Mono- oder Diäthanolamids der C_{12-14} , Kokosfettsäure oder Ölsäure.

Die einzusetzenden Fettäurealkanolamide entsprechen der allgemeinen Formel



R¹ = Alkyl- oder Alkenyl-(C₁₀₋₂₂); R² = H oder (CH₂)_nOH;
N = 2-4.

卷一

Düsseldorf, den 25. Januar 1979
Henkelstraße 67
Dr. Bz/Et

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

P a t e n t a n m e l d u n g

- D 5926

Verfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier

Deinking-Verfahren haben die Aufgabe, Druckfarben aus Altpapier zu entfernen. Die so gewonnenen Regeneratstoffe werden in großem Umfang bei der Erzeugung von Druckpapieren und Toilettenkrepp eingesetzt.

Das Deinking-Verfahren besteht im wesentlichen aus folgenden Teilschritten:

- 1.) Ablösung der Druckfarbenpigmente von der Faser im Stofflöser (Pulper) durch Zusatz geeigneter Chemikalien ,
- 10 2.) Ausscheidung der abgelösten Druckfarbenteilchen aus der Faserstoffsuspension .

Der zweite Verfahrensschritt geschieht vorzugsweise mit Hilfe des Flotationsprinzips.

- 2 -

von etwa 9,5 - 11 unter Zusatz von Alkalisilikat, oxidativ wirkenden Bleichmitteln, höheren Fettsäuren oder deren löslichen Salzen, sowie nichtionogenen Dispergiermitteln durchgeführt. Die Einstellung des pH-Wertes, vorzugsweise 5 pH 10 - 10,5, erfolgt mittels Alkalihydroxid, z. B. NaOH. Der Alkalizusatz liefert die zur Verseifung der Druckfarbenbindemittel, zur Druckfarbenablösung und zur Neutralisation der eingesetzten Fettsäuren erforderliche Alkalität. Diese führt jedoch bei dem meist verwendeten 10 holzstoffhaltigen Altpapierstoff aus Zeitungen und Zeitschriften zu starker Vergilbung.

Die Vergilbung wird durch den Einsatz von oxidativ wirkenden Bleichmitteln, wie Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid, weitgehend verhindert. Bei Verwendung von 15 Natriumperoxid ist ein Zusatz von Alkalihydroxid nicht oder nur in geringerem Maße erforderlich. Zur Stabilisierung des Aktivsauerstoffs des Peroxid-Bleichmittels wird Alkalisilikat (Wasserglas) verwendet. Dieses wirkt durch Bindung der Schwermetallionen; gleichzeitig 20 puffert es die Bleichlösung und wirkt als Korrosionsinhibitor.

Die Fettsäuren werden in der alkalischen Flotte in deren Metallsalze überführt, die die Oberflächenspannung der Phase Wasser/Luft herabsetzen. Ein Teil der gebildeten 25 löslichen Metallseife wird durch Calciumionen des Betriebswassers in unlösliche Calcium-Seife überführt. Diese lagert sich an die abgelösten Druckfarbenteilchen an und hydrophobiert sie. Dadurch werden sie von den hydrophilen Fasern abgehoben und können durch Flo- 30 tation ausgeschieden werden. Als Fettsäuren kommen gesättigte und ungesättigte Monocarbonsäuren mit C-Kettenlängen von C₈ bis C₂₂, insbesondere Ölsäure, in Betracht. Anstelle der Fettsäuren können auch deren lösliche

- 3 -

Salze, z. B. Alkali- oder Alkanolaminsalze, eingesetzt werden.

Die nichtionogenen Dispergiermittel dienen als Dispergatoren für die Druckfarbenpigmente. Sie wirken außerdem als Schäumer bei der Flotation. Geeignete nichtionogene Dispergiermittel sind Alkylenoxidaddukte an höhere hydrophobe Reste enthaltende Verbindungen, z. B. C₁₀-C₂₂-Fettalkohole oder C₄-C₁₂-Alkylphenole mit einem Gehalt an 5 - 40 Alkylenoxidgruppen. Als Alkylenoxide kommen Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid in Betracht. Beispiele für geeignete Dispergiermittel sind das Addukt von 8 - 12 Mol Ethylenoxid an ein Oleyl-Cetylalkoholgemisch, oder das Addukt von 9,5 - 10 Mol Ethylenoxid an Isononylphenol.

Üblicherweise werden folgende Chemikalien, bezogen auf Altpapier, eingesetzt:

2 - 5 Gew.-% Alkalisilikat (Na-Wasserglas)
0,5 - 3 Gew.-% Wasserstoffperoxid (100 %ig)
0,5 - 2 Gew.-% Natriumhydroxid (100 %ig)
0,5 - 2 Gew.-% Fettsäuren oder deren Salze
20 0,02 - 0,5 Gew.-% nichtionogene Dispergiermittel

Die Stoffdichte im Pulper beträgt 4 - 6 Gew.-% und in den Flotationszellen 0,5 - 2 Gew.-%. Die Prozeßtemperatur beträgt üblicherweise 35 - 45° C. Die Flotation erfolgt in bekannter Weise durch Einblasen von Luft in die Stoffsuspension. Die Verweilzeit des Stoffes in den Flotationszellen beträgt etwa 10 - 20 Minuten.

Die Beurteilung des deinkten Papiers erfolgt mittels Weißgradmessung, wobei der Weißgrad in Prozent angegeben wird. Mischt man Tageszeitungen und Illustrierte im Verhältnis 30 1 : 1, und behandelt sie mit den vorstehend genannten Chemikalien nach der bekannten Arbeitsweise, so wird ein

beträgt der Weißgrad der unbedruckten Randstreifen 65 - 68 %.

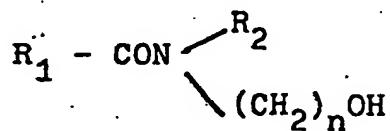
Das bekannte Verfahren weist jedoch einige Nachteile auf. Die Verweilzeit in den Flotationszellen von 10 - 20 Minuten gestattet nur eine geringe Durchsatzleistung, weil sonst der Weißgrad deutlich abnimmt. Ferner agglo-
5 merieren sich die im flotierten Papierstoff noch vorhan-
denen hydrophobierten Druckfarben im Stoff-Führungssystem und verursachen Betriebsstörungen auf der Papiermaschine.
10 Dadurch ist auch das Verhältnis von deinktem Stoff zu Neustoff begrenzt. Schließlich führt die relativ hohe Prozeßtemperatur einerseits zur Zersetzung des Peroxids, andererseits zur Erweichung von über das Altpapier ein-
gebrachten Kunstharz-Bindemitteln (Hot-melts; z. B. aus
15 gebundenen Katalogen oder dgl). Diese klebrigen Rückstände lassen sich nur schwer mechanisch entfernen und verur-
sachen Betriebsstörungen.

Bisherige Versuche haben gezeigt, daß eine wesentliche Weißgradsteigerung über 60 % hinaus nur durch einen
20 zweiten Prozeßdurchlauf möglich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, das an sich bekannte De-
inkingverfahren so zu verbessern, daß unter Beibehaltung
der vorhandenen Anlagen der Druckfarbenaustrag be-
schleunigt, der Anteil an flotierten Druckfarben unter
25 Weißgradsteigerung erhöht und die Prozeßtemperatur ohne Bleichverlust gesenkt werden kann.

- 5 -

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier durch Behandeln des Papierstoffes im Stofflösler bei alkalischen pH-Werten mittels Alkalisilikat, oxidativ wirkenden Bleichmitteln, höheren 5 Fettsäuren oder deren Salzen und nichtionogenen Dispergiermitteln und Ausscheiden der abgelösten Druckfarbenteilchen aus der Faserstoffsuspension durch Flotation, dadurch gekennzeichnet, daß man im Stofflösler 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäure oder Fettsäuresalz, eines 10 Fettsäurealkanolamids der allgemeinen Formel



worin R_1 = eine C_{10} - C_{22} -Alkyl- oder Alkenylgruppe,
15 R_2 = H oder $(CH_2)_n OH$
 n = eine ganze Zahl von 2 - 4

ist, zusetzt.

Geeignete Fettsäurealkanolamide sind beispielsweise das Mono- oder Diethanolamid der C_{12} - C_{14} -Kokosfettsäure 20 oder der Ölsäure.

Die Fettsäurealkanolamide werden in Mengen von 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäure oder Fettsäuresalz, eingesetzt. Bevorzugt werden Mengen von 5 - 15 Gew.-%. Die 25 Fettsäuren bzw. Fettsäuresalze werden im Pulper in einer Menge von 0,5 - 2 Gew.-%, bezogen auf Altpapier, zugesetzt. Besonders bevorzugt wird Ölsäure, die auch ganz oder teilweise als Alkanolaminsalz vorliegen kann.

- 6 -

Das Deinking-Verfahren wird in an sich üblicher Weise unter Einsatz der eingangs genannten Chemikalien durchgeführt. Es werden Altpapiere aus Zeitungen, Illustrier-ten, Katalogen usw. verarbeitet, wobei die Stoffdichte
5 im Pulper 4 - 6 Gew.-% beträgt.

Infolge der guten Druckfarbenablösung wird ein hoher Druckfarbenaustrag bei der Flotation und damit ein höherer Weißgrad des Papierstoffes bereits bei einem Durchgang erreicht. Eine Senkung der Arbeits-
10 temperatur auf 15 - 20° C führt zu einer weiteren Verbesserung des Weißgrades, so daß selbst bei einer Verkürzung der Flotationsdauer gegenüber dem herkömmlichen Verfahren noch ausreichende Papierstoffqualitäten erhalten werden. Störungen durch koagulierte Druckfarben
15 oder klebrige Hot-melt-Rückstände können fast völlig vermieden werden.

Beispiele

1.) 20 g eines Papiergemisches bestehend aus 10 g Tageszeitungen und 10 g Illustrierten wurden 6 Minuten bei einer Stoffdichte von 5 % bei 20 und 45° C aufgeschlagen. Während der Aufschlagzeit wurden folgende Chemikalien, bezogen auf Papiereintrag, zudosiert:

5 3 Gew.-% Na-Wasserglas 37/40° Bé

10 1 Gew.-% Wasserstoffperoxid

15 1,5 Gew.-% Natriumhydroxid

10 1 Gew.-% Ölsäure

20 0,1 Gew.-% Oleyl-Cetylakoholpolyglykolether .7EO

Die Quellzeit betrug ca. 2 Stunden.

Der Papierstoff wurde mit Wasser von ca. 18° dH auf 1 Gew.-% Stoffdichte verdünnt und 6 Minuten in einer 15 Denver-Flotationszelle flotiert.

Nach der Neutralisation des deinkten Stoffes mit Schwefelsäure auf pH 6,5 wurden auf einem Blattbildungsgesamt Prüfblätter hergestellt.

20 Am Weißgradmesser wurden folgende Weißgrade ermittelt:

<u>Prozeßtemperatur</u>	<u>Weißgrad</u>
20° C	56 %
45° C	60,5 %

2.) Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren, die Flotationszeit betrug jedoch nur 2 Minuten. Die Weißgrade betrugen:

	<u>Prozeßtemperatur</u>	<u>Weißgrad</u>
5	20° C	52 %
	45° C	56 %

3.) Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren. Anstelle von 1 % Ölsäure wurde 1 % eines Gemisches, bestehend aus:

- 10 90 Teilen Ölsäure und
10 Teilen eines C₁₂-C₁₄-Kokosfettsäurediethanolamids

15 zudosiert. Die erhaltenen Weißgrade betrugen:

<u>Prozeßtemperatur</u>	<u>Weißgrad</u>
20° C	64,0 %
45° C	63,5 %

20 4.) Es wurde wie im Beispiel 3 verfahren, die Flotationszeit betrug jedoch nur 2 Minuten.

<u>Prozeßtemperatur</u>	<u>Weißgrad</u>
20° C	61,0 %
45° C	60 %

5.) Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, anstelle von
1 % Ölsäure wurde jedoch 1 % eines Gemisches aus

90 Teilen Ölsäure und
10 Teilen Ölsäurediethanolamid

5

zugesetzt.

10

Prozeßtemperatur	Weißgrad
20° C	64,5 %
45° C	63,0 %

15 6.) Es wurde wie in Beispiel 5 verfahren, die Flotationszeit betrug jedoch nur 2 Minuten.

Prozeßtemperatur	Weißgrad
20° C	61,5 %
45° C	59,5 %

20 7.) Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, anstelle von
1 % Ölsäure wurde jedoch 1 % eines Gemisches aus

90 Teilen Ölsäure und
10 Teilen eines C₁₂-C₁₄-Kokosfettsäuremonoethanolamids

25

- 10 -

zugesetzt.

Prozeßtemperatur	Weißgrad
20° C	65,5 %
45° C	64,5 %

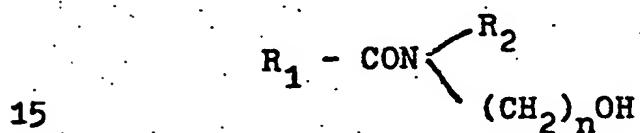
- 5 8.) Es wurde wie in Beispiel 7 verfahren, die Flotationszeit betrug jedoch nur 2 Minuten.

Prozeßtemperatur	Weißgrad
20° C	62,5 %
45° C	62,0 %

- 1 -

PatentansprücheVerfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier

1. Verfahren zum Deinken von bedrucktem Altpapier durch Behandeln des Papierstoffes im Stofflösler bei alkalischen pH-Werten mittels Alkalisilikat, oxidativ wirkenden Bleichmitteln, höheren Fettsäuren oder deren Salzen und nichtionogenen Dispergiermitteln und Ausscheiden der abgelösten Druckfarbenteilchen aus der Faserstoffssuspension durch Flotation, dadurch gekennzeichnet, daß man im Stofflösler 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäure oder Fettsäuresalz, eines Fettsäure-alkanolamids der allgemeinen Formel



worin R_1 = eine C_{10} - C_{22} -Alkyl- oder Alkenylgruppe,
 R_2 = H oder $(CH_2)_n OH$
 n = eine ganze Zahl von 2 - 4

ist, zusetzt.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Stofflösler folgende Chemikalien, bezogen auf Altpapier, zusetzt

2	- 5	Gew.-% Alkalisilikat	
0,5	- 3	Gew.-% Wasserstoffperoxid (100 %ig)	
25	0,5	- 2	Gew.-% Natriumhydroxid (100 %ig)
0,5	- 2	Gew.-% Fettsäuren oder Fettsäuresalze	
0,005	- 0,4	Gew.-% eines Fettsäurealkanolamids der Formel (I)	
0,02	- 0,5	Gew.-% nichtionogene Dispergiermittel.	

- 2 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Zusatz von 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäure oder Fettsäuresalz, eines Mono- oder Diethanolamids der C₁₂-C₁₄-Kokosfettsäure oder Ölsäure.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitstemperatur in Stofflöser 15 - 25° C, beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013758
Nummer der Anmeldung
EP 79 10 5369

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>US - A - 4 013 505</u> (C. BALCAR et al.)</p> <p>* Anspruch 1; Beispiele I und II *</p> <p>--</p> <p><u>GB - A - 1 273 678</u> (JAPAN MAIZE PRODUCTS)</p> <p>* Anspruch 1; Seite 2, Zeilen 48-54 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 822 178</u> (A. v. KOEPPEN et al.)</p> <p>* Spalte 1, Zeilen 26-32,71,72; Spalte 2, Zeilen 1-60; Spalte 7, Zeilen 3-44 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 2 544 242</u> (HENKEL)</p> <p>* Ansprüche 1,2,9,10,12-15; Seite 2, letzter Absatz; Seiten 3,4; Seite 5, erster Absatz; Seite 12 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 4 162 186</u> (D.C. WOOD et al.)</p> <p>* Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 46; Spalte 5, Zeilen 29-36; Spalte 6, Zeilen 3-68 *</p> <p>-----</p>	1	D 21 C 5/02
P		1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 3) <p>C 09 D 9/00 C 11 D 1/52 D 21 C 5/02</p>
		1,3	
		1	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
	<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	25-03-1980	NESTBY	